

METHOD FOR ELECTROLYTICALLY COLORING ALUMINUM OR ALUMINUM ALLOY

Patent number: JP62297497
Publication date: 1987-12-24
Inventor: HINOTA YUJI
Applicant: FUJISASH CO
Classification:
- international: C25D11/18; C25D11/22
- european:
Application number: JP19860139993 19860618
Priority number(s): JP19860139993 19860618

Abstract of JP62297497

PURPOSE:To form a colored film having superior weather resistance and a vivid color tone on the surface of anodically oxidized Al by electrolytically coloring the Al in an aqueous soln. contg. a Cu compound and an Se compound and by immersing the colored Al in an aqueous soln. contg. Ni, Co and F ions. **CONSTITUTION:**Anodically oxidized Al (alloy) is electrolytically colored in an aqueous soln. contg. a Cu compound such as copper sulfate and/or an Se compound such as SeO₂. The concn. of Cu in the soln. is about 1-50g/l, that of Se is about 0.1-30g/l and electrolysis is carried out at about 10-40 deg.C and about 5-30V voltage for about 0.5-30min. The colored Al (alloy) is then immersed in an aqueous soln. cong. Ni ions and/or Co ions and F ions at about 15-40 deg.C for about 5-20min. The concn. of Ni ions in the soln. is about 0.5-10g/l, that of Co ions is about 0.1-5g/l and that of F ions is about 0.05-10g/l.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-297497

⑬ Int. Cl.⁴

C 25 D 11/22

11/18

11/22

識別記号

3 0 1

3 0 6

庁内整理番号

Z-7141-4K

A-7141-4K

Z-7141-4K

⑭ 公開 昭和62年(1987)12月24日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 アルミニウムまたはアルミニウム合金の電解着色方法

⑯ 特 願 昭61-139993

⑰ 出 願 昭61(1986)6月18日

⑱ 発 明 者 日 野 田 悠 二 川崎市中原区中丸子135番地 不二サツシ株式会社内

⑲ 出 願 人 不二サツシ株式会社 川崎市中原区中丸子135番地

⑳ 代 理 人 弁理士 久保田 藤郎 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

アルミニウムまたはアルミニウム合金の電解着色方法

2. 特許請求の範囲

(1) 陽極酸化処理を施したアルミニウムまたはアルミニウム合金を、銅化合物および/またはセレン化合物を含む水溶液中で電解着色処理し、しかる後にニッケルイオンおよび/またはコバルトイオンならびにフッ素イオンを含む水溶液にて浸漬処理することを特徴とするアルミニウムまたはアルミニウム合金の電解着色方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はアルミニウムまたはアルミニウム合金(以下「アルミニウム」という。)の電解着色方法に関し、詳しくはアルミニウムの表面にすぐれた耐候性を有する鮮やかな色調の皮膜を形成する電解着色方法に関する。

(従来の技術および発明が解決しようとする問題点) ことにより、目的を達成しうることを見出した。

一般に、アルミニウムを銅化合物やセレン化合物を含む水溶液中で電解着色処理すると、ニッケル塩、コバルト塩あるいはスズ塩などを含む通常の電解液の場合に得られる褐色系の色調とは異なり、緑、赤、黄色系の鮮やかな着色皮膜が得られる。

しかし、これらの鮮やかな着色皮膜は、耐候性に乏しいため、屋外で使用する建材製品には不向きである。そのため従来は、耐候性を高めるために着色皮膜形成後、長時間にわたって封孔処理したり、二段階にわけて封孔処理するという煩雑な操作が必要である。

そこで本発明者は、簡単な操作で耐候性にすぐれた鮮やかな着色皮膜をアルミニウム表面に形成する方法を開発すべく鋭意研究を重ねた。

(問題点を解決するための手段)

その結果、陽極酸化処理したアルミニウムを、銅化合物やセレン化合物を含む水溶液中で電解着色処理した後に、特定の水溶液中で浸漬処理する

本発明はかかる知見に基いて完成した。

すなわち本発明は、陽極酸化処理を施したアルミニウムを、銅化合物および／またはセレン化合物を含む水溶液中で電解着色処理し、しかる後にニッケルイオンおよび／またはコバルトイオンならびにフッ素イオンを含む水溶液にて浸漬処理することを特徴とするアルミニウムの電解着色方法を提供するものである。

本発明の方法に用いるアルミニウムは陽極酸化処理を施したものであって、その表面には陽極酸化皮膜が形成されている。陽極酸化処理にあたっては、その条件は特に制限はなく従来から広く行われている通常の条件で充分である。たとえば、まずアルミニウム表面の状態に応じて脱脂、エッチング、中和などの前処理を行い、次いで陽極酸化皮膜を形成する硫酸、クロム酸、リン酸等の無機酸あるいはシュウ酸、酒石酸、芳香族スルホン酸等の有機酸を成分とする水溶液よりなる電解浴中で電解を行う。かかる処理によりアルミニウムの表面に陽極酸化皮膜が形成される。

本発明の方法では、上記電解液を用いて電解着色処理するが、この処理の条件は、従来から行われている交流電解着色法に準じて選定すればよい。また、電解着色処理にあたっては、電解液中に銅やセレンとともに、マグネシウム、ニッケル、スズ等を存在させてもよい。

電解着色に際しての条件、例えば印加すべき交流電圧、通電時間、液温などについては通常の場合と同様に適宜選定すればよい。具体的には、陽極酸化処理を施したアルミニウムを一方の極とし、ニッケル、ステンレススチール、カーボン等を対極として交流もしくは交流と同等の効果を有する波形の電流（例えば不完全整流）を用いて行う。電解温度（浴温）は、 $10 \sim 40^\circ\text{C}$ 、特に $15 \sim 30^\circ\text{C}$ が好ましく、印加電圧は $5 \sim 30\text{V}$ 、特に $8 \sim 20\text{V}$ が好ましい。さらに電解時間は $0.5 \sim 30$ 分間、好ましくは $3 \sim 10$ 分間である。

本発明の方法では、上述の電解着色処理を行ったアルミニウムを必要に応じて水洗した後、浸漬処理することとなる。この浸漬処理は、上記の電

本発明の方法では、上記の如く陽極酸化処理を施したアルミニウムを、まず電解着色処理する。ここで電解着色処理に使用する電解液は、銅化合物および／またはセレン化合物を含む水溶液である。この銅化合物としては、硫酸銅、硝酸銅、塩化銅、リン酸銅、ピロリン酸銅、酢酸銅、ギ酸銅などが用いられ、またセレン化合物としては、二酸化セレン、亜セレン酸、セレン酸およびそれらのナトリウム塩、アンモニウム塩、カリウム塩などが用いられる。

上記電解液中には、銅化合物、セレン化合物のいずれか一方を含有せしめればよいが、両者を併存させてもよい。またこの電解液中の銅化合物およびセレン化合物の濃度は、素材であるアルミニウムの種類、陽極酸化皮膜の状態、所望する着色皮膜の色調等に応じて適宜選定すればよく、一義的に決定することはできないが、通常は銅として濃度 $1 \sim 50\text{g/l}$ 、好ましくは $5 \sim 20\text{g/l}$ であり、また、セレンとして濃度 $0.1 \sim 30\text{g/l}$ 、好ましくは $0.5 \sim 20\text{g/l}$ である。

電解着色処理したアルミニウムをニッケルイオンとコバルトイオンのいずれか一方あるいは両者とフッ素イオンを含む水溶液に浸漬することにより行う。ここで、ニッケルイオンの供給源としては、各種のものがあるが、例えば硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、酢酸ニッケル、塩化ニッケルなどがあげられ、また、コバルトイオンの供給源としては、硫酸コバルト、硝酸コバルト、酢酸コバルト、塩化コバルトなどがあげられる。

一方、フッ素イオンの供給源としては、フッ化水素酸、フッ化ナトリウム、フッ化アンモニウム、フッ化カリウム等のフッ化化合物やケイフッ化水素酸、ケイフッ化ナトリウム、ケイフッ化アンモニウム、ケイフッ化カリウム等のケイフッ化物が使用される。

浸漬処理に用いる水溶液中のニッケルイオン、コバルトイオンおよびフッ素イオンの濃度は、特に制限はないが、一般的にはニッケルイオン $0.5 \sim 10\text{g/l}$ 、好ましくは $1 \sim 5\text{g/l}$ 、コバルトイオン $0.1 \sim 5\text{g/l}$ 、好ましくは $0.2 \sim$

3 g/lであり、フッ素イオンは 0.05~10 g/l、好ましくは 0.1~5 g/lである。

なお、上述したニッケルイオンおよび/またはコバルトイオンならびにフッ素イオンを含む水溶液は、低温封孔剤あるいは常温封孔剤と称され、ハードウォール3、ハードウォール5（以上、日華化学製）、アノダールCS-1、アノダールCS-2（以上、サンド社製）あるいはPEL81（アルサン社製）などの商品名で市販されている。

浸漬処理にあたっては、前述の電解着色処理したアルミニウムを、前記水溶液に短時間浸すだけでよい。この際の処理条件としては、液温15~40℃、時間5~20分間とすればよい。

〔発明の効果〕

本発明の方法によれば、銅化合物やセレン化合物に基く鮮やかなしかも耐候性のすぐれた着色皮膜をアルミニウム表面に形成することができる。したがって、本発明の方法によって得られるアルミニウムの電解着色製品は、建材等として屋外の使用が可能であり、長期間褪色などの心配がない。

って、殆んど変化がないことがわかる。

比較例1

実施例1において、試験片を低温封孔剤の水溶液に浸漬する代わりに、脱塩水の沸騰水（95℃）に25分間浸漬したこと以外は、実施例1と同様の操作を行った。その結果、試験片の照射前後の色差は $\Delta E = 4.77$ と大きく、照射後の試験片は淡いピンク色に脱色していた。

実施例2

硫酸銅5水塩35 g/l、硫酸マグネシウム7水塩20 g/lおよび硼酸20 g/lを含有し、pH4.0の電解着色液を5 lのビーカーに入れ、この中に陽極酸化処理したA6063-T5のアルミニウム板材（150 mm×70 mm×2 mm）の試験片を入れて、対極をカーボン板として、交流10 Vを印加して1.5分間電解着色処理を行って若葉色の皮膜を得た。

次いでこの試験片を、低温封孔剤である商品名「アノダールCS-1」（サンド社製）15 g/lの水溶液（ニッケルイオン約2.5 g/l、コ

（実施例）

次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明する。

実施例1

硫酸銅5水塩30 g/l、硫酸マグネシウム7水塩20 g/lおよび硫酸5 g/lを含有し、pH1.0の電解着色液を5 lのビーカーに入れ、この中に陽極酸化処理したA6063-T5のアルミニウム板材（150 mm×70 mm×2 mm）の試験片を入れて、対極をカーボン板として、交流10 Vを印加して1分間電解着色処理を行って明るい赤色の皮膜を得た。

次いでこの試験片を、低温封孔剤である商品名「ハードウォール3」（日華化学製）5 g/lの水溶液（ニッケルイオン約1.5 g/l、フッ素イオン約1 g/lを含む）中に30℃で15分間浸漬した。

浸漬後、試験片をサンシャインカーボンウェザーメーターに入れて、500時間照射した。

その結果、照射前後の色差は $\Delta E = 1.26$ であ

バルトイオン400 ppm、フッ素イオン600 ppmを含む）中に32℃で20分間浸漬した。

浸漬後、試験片をデューパネルウェザーメーターに入れて、1000時間照射した。

その結果、照射前後の色差は $\Delta E = 2.71$ であって、殆んど変化がないことがわかる。

比較例2

実施例2において、試験片を低温封孔剤の水溶液に浸漬する代わりに、脱塩水の沸騰水（95℃）に25分間浸漬したこと以外は、実施例2と同様の操作を行った。その結果、試験片の照射前後の色差は $\Delta E = 4.32$ と大きく、照射後の試験片はほとんど着色がなくなるまで脱色していた。

実施例3

硫酸銅5水塩30 g/l、硫酸マグネシウム7水塩20 g/lおよび硫酸5 g/lを含有し、pH1.0の電解着色液を5 lのビーカーに入れ、この中に陽極酸化処理したA6063-T5のアルミニウム板材（150 mm×70 mm×2 mm）の試験片を入れて、対極をカーボン板として、交流

12Vを印加して2分間電解着色処理を行ってマゼンダ色の皮膜を得た。

次いでこの試験片を、低温封孔剤である商品名「ハードウォール5」(日華化学工業製)5g/ℓの水溶液(ニッケルイオン約1200ppm, コバルトイオン350ppm, フッ素イオン800ppmを含む)中に35℃で15分間浸漬した。

浸漬後、試験片を屋外に3ヶ月間曝露した。

その結果、照射前後の色差は $\Delta E = 1.15$ であって、殆んど変化がないことがわかる。

比較例3

実施例3において、試験片を低温封孔剤の水溶液に浸漬する代わりに、脱塩水の沸騰水(95℃)に25分間浸漬したこと以外は、実施例3と同様の操作を行った。その結果、試験片の照射前後の色差は $\Delta E = 8.18$ と大きく、照射後の試験片はピンク色に脱色していた。

実施例4

二酸化セレン5g/ℓ, 硫酸マグネシウム7水塩20g/ℓおよび硫酸5g/ℓを含有し、pH

色差は $\Delta E = 4.16$ と大きく、照射後の試験片は淡い色に脱色していた。

実施例5

二酸化セレン2g/ℓ, 硫酸ニッケル6水塩20g/ℓ, 硫酸マグネシウム20g/ℓおよび硼酸30g/ℓを含有し、pH 4.5の電解着色液を5ℓのビーカーに入れ、この中に陽極酸化処理したA6063-T₅のアルミニウム板材

(150mm×70mm×2mm)の試験片を入れて、対極をカーボン板として、交流10Vを印加して30秒間電解着色処理を行って赤紫色の皮膜を得た。

次いでこの試験片を、低温封孔剤である商品名「PEL81」(アルサン社製)200ml/ℓの水溶液(ニッケルイオン約1150ppm, コバルトイオン300ppm, フッ素イオン約1100ppm)中に30℃で15分間浸漬した。

浸漬後、試験片を屋外に3ヶ月間曝露した。

その結果、照射前後の色差は $\Delta E = 2.19$ であって、殆んど変化がないことがわかる。

1.5の電解着色液を5ℓのビーカーに入れ、この中に陽極酸化処理したA6063-T₅のアルミニウム板材(150mm×70mm×2mm)の試験片を入れて、対極をカーボン板として、交流10Vを印加して5分間電解着色処理を行ってレグホン色の皮膜を得た。

次いでこの試験片を、低温封孔剤である商品名「アノダールCS-2」(サンド社製)5g/ℓの水溶液(ニッケルイオン約2.4g/ℓ, コバルトイオン300ppm, フッ素イオン900ppmを含む)中に30℃で15分間浸漬した。

浸漬後、試験片をデューパネルウェザーメーターに入れて、1000時間照射した。

その結果、照射前後の色差は $\Delta E = 0.91$ であって、殆んど変化がないことがわかる。

比較例4

実施例4において、試験片を低温封孔剤の水溶液に浸漬する代わりに、脱塩水の沸騰水(95℃)に25分間浸漬したこと以外は、実施例4と同様の操作を行った。その結果、試験片の照射前後の

比較例5

実施例5において、試験片を低温封孔剤の水溶液に浸漬する代わりに、商品名「アルマイトシーラーLL」(日本化学産業工業製)7g/ℓを含む沸騰水(95℃)に25分間浸漬したこと以外は、実施例5と同様の操作を行った。その結果、試験片の照射前後の色差は $\Delta E = 5.48$ と大きく、照射後の試験片は黄変していた。

特許出願人 不二サッシ株式会社
代理人 弁理士 久保田 藤 郎
同 大 谷 保

